

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 659 534 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **94120601.3**(51) Int. Cl.⁶: **B29C 47/00, F16L 11/12,
F16L 9/133**(22) Anmeldetag: **23.12.94**(30) Priorität: **23.12.93 DE 9319879 U**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
Selnastrasse 16
CH-8001 Zürich (CH)(72) Erfinder: **Pfleger, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Rossbodenstrasse 4
CH-7015 Tamins (CH)(74) Vertreter: **Müller-Boré & Partner**
Patentanwälte
Isartorplatz 6
D-80331 München (DE)(54) **Kühlflüssigkeitsleitung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine sequentiell extrudierte Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Polymerschichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren. Es wurde festgestellt, daß überraschenderweise sich Mehrschichtleitungen mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach der sequentiellen Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren, in bekannter Weise mit einer Wellung ihrer mehrschichtigen Wandung versehen worden.

EP 0 659 534 A2**BEST AVAILABLE COPY**

Die Erfindung betrifft eine sequentiell extrudierte Kühlfüssigkeitsleitung aus mehreren Polymer-schichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren. Kühlfüssigkeitsleitungen haben in der Regel keine einfachen, sondern kompliziertere Geometrien und werden oft aus Metallteilen und elastischen Zwischenstücken zusammengesetzt, um die z.T. intensiven Vibrationen des Motors auszugleichen. Dafür werden gemäß Stand der Technik mit Fasergewebe verstärkte Gummileitungen eingesetzt. Solche bevorzugt für Fahrzeugmotoren eingesetzten Gummileitungen haben den Nachteil, daß sie einerseits relativ teuer sind und trotzdem nicht den Anforderungen, besonders bei im Motorraum entstehenden hohen Temperaturen, vollständig gewachsen sind. Nach einer Betriebsdauer, die ca. 100.000 Fahrkilometer entspricht, fallen die mechanischen Eigenschaften bereits stark ab. Noch kritischer wird die Stabilität von Kühlwassergummileitungen für zukünftige Automotoren, die die Temperaturen im Motorraum noch weiter ansteigen lassen als bisher, wodurch der Abfall der mechanischen Eigenschaften zusätzlich beschleunigt wird.

Kühlwasserleitungen, bestehend aus einer einzigen Polymerschicht, sogenannte Monorohre, finden bisher nur begrenzte Einsatzmöglichkeiten. Leitungen aus Polyolefinen zeigen oberhalb 100 °C eine ungenügende Berstdruckfestigkeit. Die Hydrolysebeständigkeit ist bei Temperaturen von 100 °C ungenügend.

Aus diesem Grund wird bisher bevorzugt glasfaserverstärktes Polyamid für Teile eingesetzt, die direkt mit Kühlfüssigkeit in Kontakt kommen, da die Glasfasern den Verlust an mechanischen Eigenschaften, z.B. durch Quellung oder hydrolytischen Abbau teilweise kompensieren können. Glasfaserverstärkte Rohre sind jedoch nicht flexibel.

Durch Coextrusion hergestellte rohrförmige, flexible Mehrschicht-Kühlfüssigkeitsleitungen nach der EP-0 436 923 haben trotz ihrer gewellten Wandung nur beschränkte Einsatzmöglichkeiten, da ihre Verwendung durch die gewählte Polymerkombination limitiert ist.

Es ist daher Aufgabe der Erfindung Kühlfüssigkeitsleitungen zu schaffen, die die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die Kühlfüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1. Sie wird speziell durch Leitungen gelöst, deren funktionelle Schichten abschnittsweise aus an ihre Funktion angepaßten Polymeren bestehen.

Für den Einsatz als Kühlfüssigkeitsleitungen für Motoren, speziell Fahrzeugmotoren eignen sich darüber hinaus besonders Leitungen mit zumindest auf Teilstücken ringförmig oder spiralig gewellter Wandung.

Es wurde festgestellt, daß überraschenderweise sich Mehrschichtleitungen mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach der sequentiellen Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren, in bekannter Weise mit einer Wellung ihrer mehrschichtigen Wandung versehen worden.

Besonders bevorzugt sind Mehrschichtleitungen mit polyolefinischer Innenschicht und Polyamid als Außenschicht. Durch die polyolefinische im Kühlmittel nicht quellbare Innenschicht wird eine hervorragende Hydrolysebeständigkeit gewährleistet. Polyamid in der Außenschicht gewährleistet eine hohe Berstdruckbeständigkeit und läßt die von den Automobil-Herstellern geforderten Werte erreichen, so daß die für Kühlfüssigkeitsleitungen aus Gummi unumgängliche textile Verstärkung entfallen kann.

Die erfindungsgemäßen Leitungen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Schichten aus Polymeren mit unterschiedlicher Flexibilität bestehen, und daß die Flexibilität der Leitung durch abschnittsweise unterschiedliche Polymere für diese variierbar ist.

Die erfindungsgemäßen Leitungen sind wesentlich flexibler als die verstärkten Gummileitungen nach dem Stand der Technik. Erfahrungsgemäß führt das Verbiegen von glatten Rohren aus festen polymeren Materialien bei größeren Durchmessern zum Verknicken.

Eine besonders vorteilhafte Flexibilität, die sich aus der Notwendigkeit ergibt, auf engem Raum starke Leitungs-Krümmungen zu ermöglichen, zeigen Leitungen deren Wandung zumindest teilweise durch nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren z.B. ringförmig oder spiralig gewellt wurde, wobei diese Leitungen im Bereich der Wellungen beispielsweise aus flexibleren Polymeren bestehen, als im ungewellten Bereich.

Zusätzliche Vorteile solcher erfindungsgemäßen Leitungen sind nicht nur das geringere Gewicht, sondern auch die geringeren Herstellungskosten.

Berstdruckfeste Materialien für die Außenschicht sind besonders Polyamide, bevorzugt Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z.B. aus Lactamen, Aminocarbonsäuren oder Diaminen und Dicarbonsäuren, oder solche aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, z.B. alkylierte

oder nicht alkylierte aromatische Diamine oder Dicarbonsäuren oder solche aus cycloaliphatischen Monomeren, wie z.B. alkylierte Diamine oder Dicarbonsäuren mit 6 bis 20 C-Atomen mit einem oder mehreren Cyclohexan-Ringen, die ihrerseits über Alkylengruppen verbunden sein können. Beispielsweise genannt seien die semikristallinen Polyamide der Reihen PA6 bis PA 12 und der Reihen PA 6,6 bis PA 6,12 sowie PA 12,6 bis 12,12. Es eignen sich auch Mischungen und Blends der genannten Polyamide, wobei Qualitäten mit hohen Viskositäten bevorzugt sind.

Inerte, quellungsbeständige Polymere für die Innenschicht sind halogenierte oder nicht halogenierte Homo- oder Copolyolefine, deren Mischungen oder Blends. Bevorzugt sind neben Homopolyolefinen die Copolyolefine des Ethylen bzw. Propylen mit weiteren α -Olefinen. Geeignet sind chlorierte, besonderes auch fluorierte Polyolefine und Copolyolefine und auch Polyvinylchlorid. Von besonderem Vorteil sind auch Blends aus Polyolefinen und vernetzten oder teilvernetzten Elastomeren. Für zweischichtige Leitungen müssen die Homo- oder Copolyolefine selbst reaktive, verträglich machende Gruppen tragen, wie sie z.B. durch Pfropfung mit α -ungesättigten Säuren bzw. ihren Derivaten oder durch geeignete Comonomere wie z. B. Acryl- oder Methacrylsäuren oder deren Derivate zu erzielen sind.

Die innere Schicht kann vorzugsweise aus Polymeren der Gruppe ETFE, PTFE, PVDF, PPS, PPE, POM, EVOH, PBT, EVA und deren Blends bestehen.

Die innere Schicht kann aber auch mit der Außenschicht durch eine mit beiden verträgliche Zwischenschicht genügend fest verbunden werden. Auch dafür eignen sich dafür in besonderem Maße Polyolefine oder Copolyolefine, die reaktionsfähige Gruppen, besonders Carboxyl- oder Säurehydridgruppen durch Pfropfung oder durch die genannten Comonomeren erhalten haben.

Der Anteil der bestdruckfesten Außenschicht beträgt 10 bis 95 %, bevorzugt 25 % bis 95 % der Gesamtwandstärke.

Eine ganz besonders bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitung besteht aus einer Innenschicht aus Maleinsäure-gepfropftem Polyolefin oder Copolyolefin und einer Außenschicht aus hochviskosem Polyamid 6 oder Polyamid 12 im glatten Teil und aus einem in seiner Flexibilität modifizierten Copolymeren oder Blend dieser Polyamid-Typen in der Außenschicht des gewellten Teils.

Die erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen zeigen bei beliebiger Formgebung durch Kombination von geeignetem flexiblen Material für die Innenschicht und steifem Material alle Variationen der Flexibilität oder der Berstdruckfestigkeit,

die darüber hinaus abschnittsweise gezielt unterschiedliche Werte haben können. Die Flexibilität kann in den gewellten Bereichen somit erheblich verbessert sein.

Die Erfindung wird im folgenden anhand der Figur 1 Längsschnitt durch eine dreischichtig gewellte Kühlflüssigkeitsleitung beispielsweise beschrieben. Diese zeigt die Kühlflüssigkeitsleitung (1) mit einer flexiblen lösungsmitteluntern Innenschicht (2), einer Haftvermittlerschicht (3), einer berstdruckbeständigen Außenschicht aus einem ersten Polymer (4), und aus einem zweiten Polymer (5) sowie einem steifen Bereich (6), und einem flexiblen Bereich (7) mit Wellung (8).

In einer bevorzugten Ausführung ist die Außenschicht im ungewellten steifen Bereich der Kühlflüssigkeitsleitung ein Polyamid 12, das die erforderliche Steifigkeit und zugleich die entsprechende Berstdruckfestigkeit hat. Die Innenschicht ist ein sehr flexibles und gegen Frostschutzmittel inertes Polymer, bevorzugt ein Polyolefin. Im gewellten Bereich besteht die Außenschicht aus einem elastomeren PA 12-Copolymeren, z. B. auf der Basis von Lactam 12 / Polyetherpolyamid.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung besteht die Außenschicht im ungewellten steifen Bereich aus glasfaserverstärktem PA 12 und im flexiblen Bereich aus PA 12.

Das Wanddickenverhältnis und die Polymeren der Innen- bzw. Außenschicht definieren die Flexibilität. In einem flexibleren Bereich, der für die Wellung vorgesehen ist, hat die erfindungsgemäße Leitung eine Außenschicht aus einem flexibleren druckbeständigeren anderen Polymer. Dabei kann auch das Schichtdickenverhältnis geändert sein.

Die Wellung ergibt eine gezielt große Flexibilität und die Möglichkeit, das Rohr um enge Radien zu biegen. Dabei wird die Berstdruckbeständigkeit durch den Well-Bereich vorgegeben.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Kühlflüssigkeitsleitungen liegt darin, daß sehr steife Bereiche und flexiblere Bereiche abwechseln, die die Vibrationen zwischen Motor und Karosserie auffangen können.

Die Erfindung ist keineswegs auf die vorgenannten Kühlflüssigkeitsleitungen beschränkt, sondern eignet sich gleichwohl für andere Medien führende Leitungen, wie Leitungen in Kraftstoffsystemen von Land- und Wasserfahrzeugen. Besonders bevorzugt sind hier Einfüllstutzen.

Patentansprüche

1. Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Schichten aus thermoplastisch verarbeitbaren Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß sie durch sequentielle Coextrusion hergestellt ist.

2. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Schichten abschnittsweise aus unterschiedlichen Polymeren bestehen.
3. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 1 oder 2, die zumindest aus einer inneren, gegenüber dem Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Schicht und einer äußeren berstdruckfesten Schicht aus Polyamid besteht.
4. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die äußere Schicht aus einem Homo- oder Copolyamid, aus Mischungen oder Blends derselben besteht.
5. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 4, bei der die Homo- oder Copolyamide aus linearen aliphatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen, aus aromatischen Monomeren mit 6 bis 12 C-Atomen oder aus cycloaliphatischen Monomeren mit 6 bis 20 C-Atomen bestehen.
6. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyamide der verschiedenen Abschnitte der äußeren Schicht mit Glasfasern verstärkt sein können.
7. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die funktionelle mit der äußeren Schicht verträglich machende Gruppen aufweisen.
8. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die äußere Schicht aus Polyamid 6 und die innere Schicht aus einem Polyolefin oder Copolyolefin mit aufgepfropften α -ungesättigten Dicarbonsäuren oder deren Derivate besteht.
9. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus halogenierten oder nicht halogenierten Homo- oder Copolyolefinen, aus Mischungen oder Blends derselben besteht, die mit der äußeren Schicht nicht verträglich sind, wobei zwischen der inneren und der äußeren Schicht eine mit diesen beiden verträgliche Zwischenschicht angeordnet ist.
10. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus chlorierten oder fluorierten Homo- oder Copolyolefinen oder aus PVC oder aus Blends oder Polymeren der Innen- und Außenschicht besteht.
11. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die innere Schicht aus Polymeren der Gruppe ETFE, PTFE, PVDF, PPS, PPE, POM, EVOH, EVA, PBT und deren Blends besteht.
12. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die mit der äußeren Schicht verträgliche Innen- oder Zwischenschicht ein durch Pfröpfung oder Copolymerisation mit funktionellen Gruppen versehenes Polyolefin bzw. Copolyolefin ist.
13. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, bei der die Wandstärke der äußeren berstdruckfesten Schicht 10 % bis 95 %, bevorzugt 25 % bis 95 % der Gesamtwandstärke ausmacht.
14. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zumindest auf einem Teilstück eine ring- oder spiralförmig gewellte Wandung aufweist.
15. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Innenschicht aus Maleinsäure-gepfropftem Polyolefin oder Copolyolefin und einer Außenschicht mit hochviskosem Polyamid 6 oder Polyamid 12 im glatten Teil und aus einem in seiner Flexibilität modifizierten Copolymer oder Blend dieser Polyamidtypen in der Außenschicht des gewellten Teils besteht.
16. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Innenschicht aus Polyolefin, Copolyolefin oder polyolefinischem Blend und einer Außenschicht mit hochviskosem Polyamid 12 im glatten, steifen Teil und aus Polyamid 12-Elastomer im flexiblen, gewellten Teil der Außenschicht besteht.
17. Kühlflüssigkeitsleitung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Innenschicht aus Polyolefin, Copolyolefin oder polyolefinischem Blend und einer Außenschicht mit glasfaserverstärktem Polyamid 12 im ungewellten, steifen Bereich und aus Polyamid 12 im flexiblen, gewellten Bereich der Außenschicht besteht.

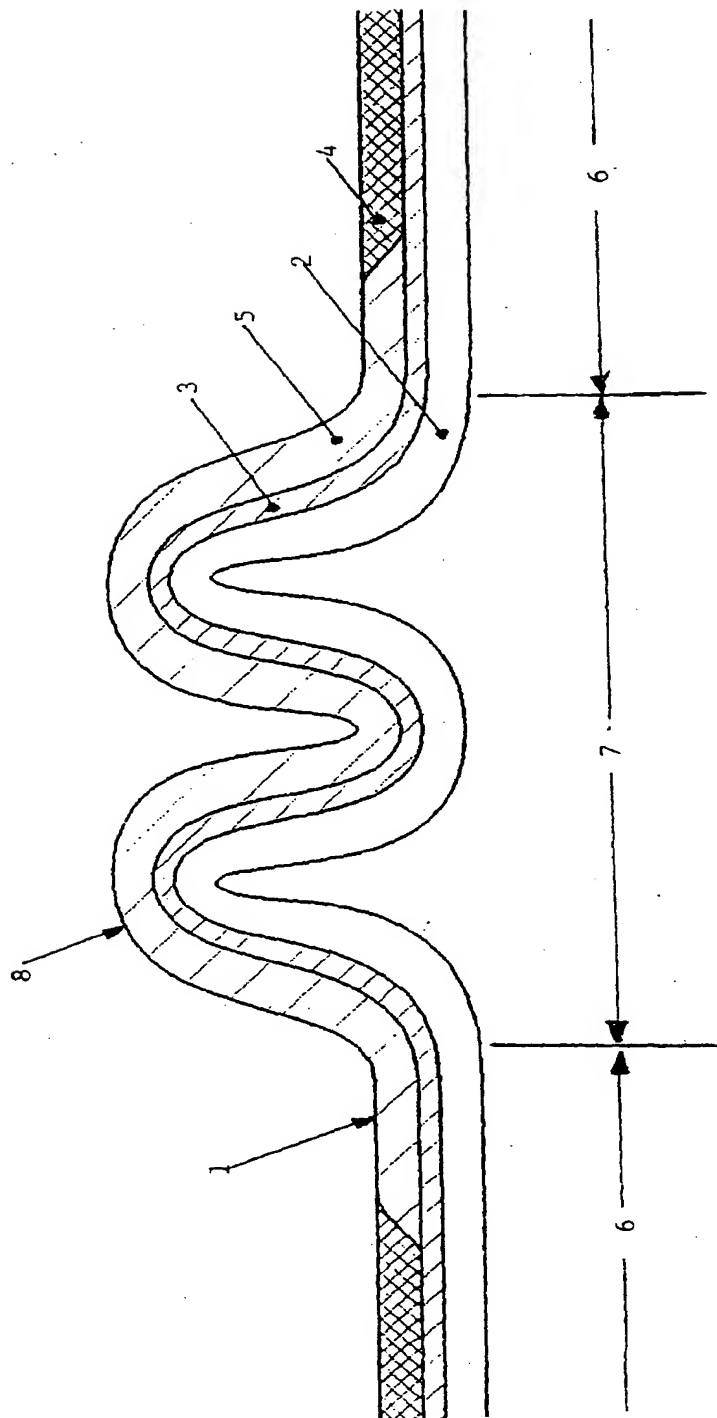


FIG 1

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 659 534 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG(21) Anmeldenummer: **94120601.3**(51) Int. Cl.⁶: **B29C 47/00, F16L 11/12;
F16L 9/133**(22) Anmeldetag: **23.12.94**(30) Priorität: **23.12.93 DE 9319879 U**(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.06.95 Patentblatt 95/26(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR GB IT(89) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **29.11.95 Patentblatt 95/48**(71) Anmelder: **EMS-INVENTA AG**
Selnaustrasse 16
CH-8001 Zürich (CH)(72) Erfinder: **Pfleger, Wolfgang, Dipl.-Ing.**
Rossbodenstrasse 4
CH-7015 Tamins (CH)(74) Vertreter: **Müller-Boré & Partner**
Patentanwälte
Grafinger Strasse 2
D-81671 München (DE)(54) **Kühlflüssigkeitsleitung.**

(57) Die Erfindung betrifft eine sequentiell extrudierte Kühlflüssigkeitsleitung aus mehreren Polymerschichten mit hoher Hydrolyse- und Berstdruckfestigkeit für Motoren, insbesondere Fahrzeugmotoren. Es wurde festgestellt, daß überraschenderweise sich Mehrschichtleitungen mit einer Kombination von unterschiedlich wirksamen Schichten aus geeigneten Polymeren, z.B. mit einer für Kühlmittel inerten, nicht quellbaren Innenschicht und einer steifen, tragenden, besonders berstdruckfesten Außenschicht, in besonderer Weise eignen. Diese Schichten müssen miteinander verträglich oder durch eine mit den beiden Schichten verträgliche Zwischenschicht verbunden sein. Solche erfindungsgemäßen Leitungen sind bevorzugt nach der sequentiellen Coextrusion ihrer Schichten aus den verschiedenen Polymeren, in bekannter Weise mit einer Wellung ihrer mehrschichtigen Wandung versehen worden.

EP 0 659 534 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 12 0601

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 9416 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A32, AN 94-124576 & JP-A-63 158 382 (KINUGAWA RUBBER IND CO LTD) , 1.Juli 1988 * Zusammenfassung; Abbildungen *	1-17	B29C47/00 F16L11/12 F16L9/133
D,A	EP-A-0 436 923 (INVENTA AG) 17.Juli 1991 * das ganze Dokument *	1-17	
A	EP-A-0 428 834 (CAPRANO & BRUNNHOFER) 29.Mai 1991 * Anspruch 1 *	11	
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9239 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A88, AN 92-320031 & JP-A-04 224 384 (TOKAI RUBBER IND LTD) , 13.August 1992 * Zusammenfassung *	11	
A	DE-U-92 03 865 (EMS-INVENTA) 1.Oktober 1992 * Anspruch 2 *	15,16	
A	EP-A-0 470 605 (EMS-INVENTA) 12.Februar 1992 * Anspruch 4 *	17	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 28.September 1995	Prüfer Attalla, G
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1500 (03.92) (P4/C01)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)